

[HOME](#) [PATENTWEB](#) [TRADEMARKWEB](#) [WHAT'S NEW](#) [PRODUCTS&SERVICES](#) [ABOUT MICROPATENT](#)

Search



List



First



Prev



Next



Last

MicroPatent's Patent Index Database: Record 5 of 6 [Individual Record of JP2000284538A]

[Order This Patent](#)[Family Member\(s\)](#)JP2000284538A ☐ 20001013 [FullText](#)

Title: (ENG) TONER BINDER AND ITS PRODUCTION

Abstract: (ENG)

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a toner binder excellent in low temperature fixability, anti-hot offsetting properties and pigment dispersing capability and less liable to a change in performance in the preparation of a toner by adding a specified amount of ethylene glycol to a toner binder comprising a polyester in such a way that the decreasing rate of the number average molecular weight of the polyester after heating is adjusted to a specified value.

SOLUTION: Ethylene glycol is added to a toner binder comprising a polyester by (w) pts.wt. calculated by the equation  $w = 100 \times 62.07 / M_n$  (where  $M_n$  is the number average molecular weight of the polyester) per 100 pts. wt. polyester in such a way that the decreasing rate of the number average molecular weight of the polyester after heating at 140°C for 10 hr is adjusted to  $\leq 20\%$ , preferably  $\leq 15\%$ , more preferably  $\leq 10\%$ , particularly preferably  $\leq 8\%$ . In the case of  $>20\%$  decreasing rate, the molecular weight of the polyester varies in heating, e.g. in the kneading of a toner and the anti-hot offsetting property and low temperature fixability of the polyester are affected by conditions in the production of the toner.

Application Number: JP 2000015593 A

Application (Filing) Date: 20000125

Priority Data: JP 1620799 19990125 A X; JP 2000015593 20000125 A X;

Inventor(s): TANAKA KEIJI ; SAITO MUTSUO ; NAKANISHI HIDEO

Assignee/Applicant/Grantee: SANYO CHEMICAL IND LTD

Original IPC (1-7): G03G009087

Other Abstracts for Family Members: CHEMABS133(22)315566H; DERABS C2001-074565

Other Abstracts for This Document: CHEMABS133(22)315566H; DERABS C2001-074565

Patents Citing This One (2):

- EP1480089A4 20050914 SANYO CHEMICAL IND LTD JP  
TONER BINDERS
- EP1480089A1 20041124 SANYO CHEMICAL IND LTD JP  
TONER BINDERS



Search



List



First



Prev



Next



Last

Copyright © 2002, MicroPatent, LLC. The contents of this page are the property of MicroPatent LLC including without limitation all text, html, asp, javascript and xml. All rights herein are reserved to the owner and this page cannot be reproduced without the express permission of the owner.

【物件名】

刊行物 1

刊行物 1

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-284538

(P2000-284538A)

(43) 公開日 平成12年10月13日 (2000.10.13)

(51) Int.Cl.

識別記号

FI

キーワード (参考)

G03G 9/087

G03G 9/08

331

381

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2000-15593(P2000-15593)

(22) 出願日 平成12年1月25日 (2000.1.25)

(31) 優先権主張番号 特願平11-16207

(32) 優先日 平成11年1月25日 (1999.1.25)

(33) 優先権主張国 日本 (JP)

(71) 出願人 000002289

三洋化成工業株式会社

京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1

(72) 発明者 田中 敬次

京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋

化成工業株式会社内

(72) 発明者 斎藤 六雄

京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋

化成工業株式会社内

(72) 発明者 中西 秀男

京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋

化成工業株式会社内

(54) 【発明の名称】 トナーバインダーおよびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 低温定着性、耐ホットオフセット性、顔料分散性のいずれにも優れ、かつ、トナーの加工時などの熱履歴による性能変化の少ないトナーバインダーを提供する。

【解決手段】 エチレングリコールを加えて加熱しても数平均分子量の低下率が少ないポリエステルをトナーバインダーとして用いる。

【添付書類】



(2)

特開2000-284538

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリエステル(A)からなるトナーバイ  
ンダーにおいて、該(A)100重量部に対して下式

(1) で求められるw重量部のエチレングリコールを加  
えて140℃で10時間加熱した後の(A)の数平均分  
子量の低下率が20%以下であることを特徴とするト  
ナーバインダー。

式(1)  $w = 100 \times 62.07 / M_n$

【式中M<sub>n</sub>は(A)の数平均分子量を表す】

【請求項2】 該(A)が、(A)の製造過程で使用し  
た縮合触媒(B)を失活剤(C)により、実質的に触媒  
能のない失活された状態(D)にせしめたポリエステ  
ルである請求項1記載のトナーバインダー。

【請求項3】 該(B)が、遷移金属のアルコキサイ  
ド、ジケトンエノレートおよびカルボン酸塩からなる群  
から選ばれる縮合触媒である請求項2記載のトナーバ  
インダー。

【請求項4】 該(B)が、チタン、鉄もしくは亜鉛の  
アルコキサイド、アセチルアセトナート、または酢酸ジ  
ルコニウムである請求項3記載のトナーバインダー。

【請求項5】 該(C)が、水、リン酸誘導体および  
(次)亜磷酸誘導体からなる群から選ばれる失活剤であ  
る請求項2～4のいずれか記載のトナーバインダー。

【請求項6】 該(D)が、遷移金属の酸化物および/  
または水酸化物である請求項2～5のいずれか記載のト  
ナーバインダー。

【請求項7】 該(A)がゲルパーミエーションクロマ  
トグラフィー(GPC)において、分子量2000～2  
0000にメインピークを有しており、かつメインピー  
クの1.5倍以上の分子量にサブピークもしくはショル  
ダーを有するか、またはテトラヒドロフラン(THF)  
不溶分を含有するポリエステルである請求項1～6のい  
ずれか記載のトナーバインダー。

【請求項8】 該(A)が、異なる重合系で縮合した2  
種のポリエステル(A1)および(A2)の混合物からなる  
ポリエステルである請求項1～7のいずれか記載のトナ  
ーバインダー。

【請求項9】 該(A1)、該(A2)のいずれもがTHF  
不溶分を含有せず、かつ、該(A1)のGPCにおけるピー  
ク分子量(Mp1)が2000～20000であり、該  
(A2)のピーク分子量(Mp2)が該(Mp1)の1.5倍以上  
である請求項8記載のトナーバインダー。

【請求項10】 該(A1)がTHF不溶分を含有せず、  
かつGPCにおけるピーク分子量(Mp1)が2000～  
20000であり、該(A2)がTHF不溶分を5重量%  
以上含有するポリエステルである請求項8記載のトナ  
ーバインダー。

【請求項11】 ポリカルボン酸成分とポリオール成分  
とを、チタン、鉄もしくは亜鉛のアルコキサイド、アセ  
チルアセトナート、または酢酸ジルコニウムを縮合触媒

として縮合せしめる工程と、該縮合触媒を水、リン酸誘  
導体および(次)亜磷酸誘導体からなる群から選ばれる  
失活剤と反応せしめる工程からなることを特徴とするポ  
リエステル系トナーバインダーの製造方法。

【請求項12】 請求項11記載の方法で製造されたポ  
リエステル2種以上を、さらに混合する工程を有するト  
ナーバインダーの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

10 【発明の属する技術分野】本発明は電子写真、静電記  
録、静電印刷などに用いられる乾式トナー用のトナーバ  
インダーおよびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】乾式トナーに用いられるトナーバイン  
ダーには、熱ロール温度が低くてもトナーが定着でき  
ること(低温定着性)と、高い熱ロール温度でもトナーが熱  
ロールに凝着しないこと(耐ホットオフセット性)とい  
う相反する性能を満たすことが求められている。従来、  
トナーバインダーとしては、スチレンアクリル樹脂、ポ  
リエステル、エポキシ樹脂などが用いられているが、低  
20 温定着性に優れることから、架橋ポリエステルが多用さ  
れつつある。近年、省エネルギー化の観点から、従来よ  
りいっそうの低温定着性が求められるとともに、複写機  
等の装置の小型化の観点から、よりいっそうの耐ホット  
オフセット性が求められている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】ポリエステルの低温定  
着性と耐ホットオフセット性の向上を狙ったものとし  
て、分子量分布の異なる2種のポリエステルを混合する  
方法(たとえば特開昭60-214368号公報、特開  
昭63-225244号公報、特開平4-313760  
号公報など)が提案されている。しかし、これらに開示  
されているものは、従来のポリエステルよりも低温定着  
性と耐ホットオフセット性のバランスは改善傾向にはあ  
るものの、粘度の異なるポリエステルを粉体混合したも  
のであるために、均一性に問題があり、トナーの混練時  
に顔料の分散が十分にできない問題が生じている。その  
結果、顔料分散性を許容範囲内にするためには、2種の  
ポリエステルの粘度差を小さくする必要が生じるため  
40 に、低温定着性と耐ホットオフセット性に関しても十分  
に満足できるものではない。さらに、これらに開示され  
ているものは、熱履歴により分子量分布が変化する問題  
を内在しており、トナーの混練等の加工時に高温にさら  
されると性能が変化する問題を有している。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、低温定着  
性、耐ホットオフセット性、顔料分散性のいずれにも優  
れ、かつ、トナーの加工時の性能変化の少ないトナーバ  
インダーおよびその製造方法を開発すべく鋭意検討した  
50 結果、本発明【1】および【2】に到達した。【1】ポリエ

(3)

特開2000-284538

テル(A)からなるトナーバインダーにおいて、該(A)100重量部に対して下式(1)で求められるw重量部のエチレングリコールを加えて140℃で10時間加熱した後の(A)の数平均分子量の低下率が20%以下であることを特徴とするトナーバインダー。

$$\text{式(1)} \quad w = 100 \times 62.07 / M_n$$

【式中M<sub>n</sub>は(A)の数平均分子量を表す】

【2】ポリカルボン酸成分とポリオール成分とを、チタン、鉄もしくは亜鉛のアルコキサイド、アセチルアセトナート、または酢酸ジルコニウムを縮合触媒として縮合せしめる工程と、該縮合触媒を水、リン酸誘導体および(次)亜燐酸誘導体からなる群から選ばれる失活剤と反応せしめる工程からなることを特徴とするポリエステル系トナーバインダーの製造方法。

【0005】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳述する。本発明においては、ポリエステル(A)100重量部に対して下式(1)で求められるw重量部のエチレングリコールを加えて140℃で10時間加熱した後の(A)の数平均分子量の低下率は、通常20%以下、好ましくは15%以下、さらに好ましくは10%以下、特に好ましくは8%以下である。

$$\text{式(1)} \quad w = 100 \times 62.07 / M_n$$

【式中M<sub>n</sub>は(A)の数平均分子量を表す】

数平均分子量の低下率が大きいことはポリエステル(A)が熱的に不安定なことを表しており、低下率が20%を超えると(A)がトナーの混練時などの加熱時に分子量変化する。その結果、耐ホットオフセット性、低温着着性がトナーの製造条件によって左右される点で好ましくない。(A)の数平均分子量の低下率は、以下の方法で測定できる。まず、(A)と式(1)で求められた所定量のエチレングリコールを反応容器中に秤量し、窒素雰囲気下に140℃に加熱し、10時間反応させる。反応前後の(A)のゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)を測定し、その数平均分子量の比率から低下率を算出する。

【0006】ポリエステル(A)としては、ポリオール成分とポリカルボン酸成分の重縮合物などが挙げられる。ポリオール成分としては、ジオール(1)、3価以上のポリオール(2)およびその低級アルカン酸エステル(酢酸エステルなど)などが挙げられる。ポリカルボン酸成分としては、ジカルボン酸(3)、3価以上のポリカルボン酸(4)およびその酸無水物または低級アルコールエステル(メチルエステル、エチルエステル、イソプロピルエステル、エチレングリコールエステルなど)が挙げられる。

【0007】ジオール(1)としては、アルキレングリコール(エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ドデカンジオールなど)；アルキレンエーテルグリコール(ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコールなど)；脂環式ジオール(1,4-シクロヘキサジメタノール、水素添加ビスフェノールA、水素添加ビスフェノールFなど)；ビスフェノール類(ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールSなど)；上記脂環式ジオールのアルキレンオキサイド(エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド、スチレンオキサイド、α-オレフィンオキサイドなど)付加物；上記ビスフェノール類のアルキレンオキサイド(エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド、スチレンオキサイド、α-オレフィンオキサイドなど)付加物などが挙げられる。これらのうち好ましいものは、炭素数2~18のアルキレングリコール、ビスフェノール類のアルキレンオキサイド付加物、脂環式ジオールであり、特に好ましいものはビスフェノール類のプロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド、スチレンオキサイド、α-オレフィンオキサイド付加物、炭素数2~8のアルキレングリコール、水素添加ビスフェノールA、水素添加ビスフェノールF、およびこれらの併用である。3価以上のポリオール(2)としては、3~8価またはそれ以上の多価脂防族アルコール(グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトールなど)；トリスフェノール類(トリスフェノールPAなど)；ノボラック樹脂(フェノールノボラック、クレゾールノボラックなど)；上記トリスフェノール類のアルキレンオキサイド付加物；上記ノボラック樹脂のアルキレンオキサイド付加物などが挙げられる。これらのうち好ましいものは、3~8価またはそれ以上の多価脂防族アルコールおよびノボラック樹脂のアルキレンオキサイド付加物であり、特に好ましいものはノボラック樹脂のアルキレンオキサイド付加物である。

【0008】ジカルボン酸(3)としては、アルキレンジカルボン酸(コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸、オクタデカンジカルボン酸、ドデセニルコハク酸、ペンタデセニルコハク酸、オクタデセニルコハク酸、ダイマー酸など)；アルケニレンジカルボン酸(マレイン酸、フマル酸など)；芳香族ジカルボン酸(フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸など)などが挙げられる。これらのうち好ましいものは、炭素数4~50のアルキレンジカルボン酸、炭素数4~50のアルケニレンジカルボン酸、炭素数8~20の芳香族ジカルボン酸およびこれらの併用であり、さらに好ましいものは、炭素数4~50のアルキレンジカルボン酸、炭素数8~20の芳香族ジカルボン酸、およびこれらと炭素数4~50のアルキレンジカルボン酸の併用であり、特に

50

(4)

特開2000-284538

好ましいものは、炭素数16～50のアルケニルコハク酸、テレフタル酸、イソフタル酸およびこれらと少量の炭素数4～18のアルケンジカルボン酸の併用である。3価以上のポリカルボン酸(4)としては、炭素数9～20の芳香族ポリカルボン酸(トリメリット酸、ピロメリット酸など)、不飽和カルボン酸のビニル重合体(スチレン/マレイン酸共重合体、スチレン/アクリル酸共重合体、 $\alpha$ -オレフィン/マレイン酸共重合体、スチレン/フマル酸共重合体など)などが挙げられる。これらのうち好ましいものは、炭素数9～20の芳香族ポリカルボン酸であり、特に好ましいものはトリメリット酸である。

【0009】また、(1)、(2)、(3)、(4)とともにヒドロキシカルボン酸(5)を共重合することもできる。ヒドロキシカルボン酸(5)としては、ヒドロキステアリン酸、硬化ヒマシ油脂肪酸などが挙げられる。

【0010】ポリオールとポリカルボン酸の比率は、水酸基[OH]とカルボキシル基[COOH]の当量比[OH]/[COOH]として、通常2/1～1/2、好ましくは1.5/1～1/1.5、さらに好ましくは1.3/1～1/1.3である。3価以上のポリオール(2)および3価以上のポリカルボン酸(4)の比率は、(2)と(4)のモル数の和が(1)～(4)のモル数の合計に対して、通常40モル%以下、好ましくは25モル%以下、さらに好ましくは20モル%以下である。

【0011】(A)の数平均分子量は、通常1000～20000、好ましくは、1500～10000、さらに好ましくは2000～8000である。1000以上であるほうが耐熱保存性の観点から好ましく、2000以下であるほうが低温定着性の観点から好ましい。また、分子量2000～20000にメインピークを有しており、かつメインピークの1.5倍以上の分子量にサブピークもしくはショルダーを有しているか、またはテトラヒドロフラン(THF)不溶分を含有していることが低温定着性と耐ホットオフセット性の両立の観点で好ましい。サブピークとメインピークの分子量比は、好ましくは2倍以上、さらに好ましくは2.3～2.0倍、特に好ましくは2.5～1.0倍である。THF不溶分を含有している場合のTHF不溶分は、通常2重量%以上、好ましくは5～50重量%、さらに好ましくは8～40重量%、特に好ましくは15～30重量%である。

【0012】上記分子量分布にするために、(A)は異なる重合系で縮合した2種以上のポリエステルの混合物であることが好ましい。すなわち、THF不溶分を含有しない分子量2000～20000にメインピークを有する低分子量ポリエステル(A1)と、該(A1)の1.5倍以上の分子量にメインピークを有するか、またはTHF不溶分を含有する高分子量ポリエステル(A2)の混合物が好ましい。本発明においては、(A1)

と(A2)は粉体混合でもよいが、熔融混合または溶液混合にて均一混合されているほうがトナーの混練時に原料が均一分散できる点でより好ましい。

【0013】(A1)、(A2)の構成単量体としては、前記(A)と同様なものが挙げられ、好ましいものも同様である。また、(A1)と(A2)の組成は同一であってもよく、異なってもよい。(A1)の数平均分子量は、通常1000～5000であり、好ましくは、1300～4000、さらに好ましくは1500～3500、特に好ましくは2000～3300である。

(A1)のピーク分子量は、通常2000～20000であり、好ましくは、3500～15000、さらに好ましくは4000～13000、特に好ましくは5000～10000である。また、(A1)は、通常架橋に作るTHF不溶分を含有せず、実質的に線状なことが好ましい。(A1)が線状であることで低温定着性が向上する。(A2)の分子量は、THF不溶分を含有しない場合は、数平均分子量が、通常5000以上であり、好ましくは、6000～10000、さらに好ましくは6500～60000であり、ピーク分子量は、(A1)のピーク分子量に対して、通常1.5倍以上、好ましくは2倍以上、さらに好ましくは2.3～2.0倍、特に好ましくは2.5～1.0倍である。THF不溶分を含有している場合のTHF不溶分は、通常5重量%以上、好ましくは10～50重量%、さらに好ましくは20～45重量%、特に好ましくは25～40重量%である。

トナーバインダーをカラー用に用いる場合は、(A2)がTHF不溶分を含有しないほうが定着画像の光沢が高

い観点から好ましく、実質的に線状にすることでより光沢は向上する。(A2)にTHF不溶分を含有させることは、耐ホットオフセット性を向上させる点で好ましい。

(A1)、(A2)の熔融粘度は、フローテスターによる熔融粘度が1万poiseとなる温度(T<sub>η</sub>)として、(A2)と(A1)の差が大きいほうが低温定着性と耐ホットオフセット性を両立させるために好ましい。すなわちT<sub>η</sub>の差は、通常10℃以上、好ましくは30℃以上、さらに好ましくは50℃以上、特に好ましくは70℃である。具体的なT<sub>η</sub>としては、(A1)が、通常60～130℃、好ましくは70～120℃、さらに好ましくは75～115℃であり、(A2)が、通常110℃以上、好ましくは130～300℃、さらに好ましくは150～250℃である。(A1)と(A2)の重量比は、通常95:5～20:80、好ましくは90:10～30:70、さらに好ましくは90:10～40:60、特に好ましくは85:15～60:40である。

【0014】また、(A2)は高分子量にするために、前記ポリオール成分とポリカルボン酸成分の重合体をさらにポリイソシアネート、ポリエポキシサイドなどを用いて伸長および/または架橋することもできる。ポリイ

50

特開2000-284538

(5)

ソシアネートとしては、脂肪族ポリソシアネート（テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、2,6-ジイソシアナトメチルカプロエートなど）；脂環式ポリイソシアネート（イソホロンジイソシアネート、シクロヘキシルメタンジイソシアネートなど）；芳香族ジイソシアネート（トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネートなど）；芳香脂肪族ジイソシアネート（ $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha'$ -テトラメチルキシリレンジイソシアネートなど）；イソシアヌレート類；前記ポリイソシアネートをフェノール誘導体、オキシム、カプロラクタムなどでブロックしたもの；およびこれら2種以上の併用が挙げられる。ポリエポキシサイドとしては、ポリグリシジルエーテル（エチレングリコールジグリシジルエーテル、テトラメチレングリコールジグリシジルエーテル、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ビスフェノールFジグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールテトラグリシジルエーテル、フェノールノボラックグリシジルエーテル化合物など）；ジエンオキシサイド（ペンタジエンジオキシサイド、ヘキサジエンジオキシサイドなど）などが挙げられる。

【0015】（A）の水酸基価は、通常70mgKOH/g以下、好ましくは40mgKOH/g以下、さらに好ましくは30mgKOH/g以下である。水酸基価が小さいほうが環境安定性および帯電量が向上する点で好ましい。（A）の酸価は、通常0～50mgKOH/g、好ましくは5～50mgKOH/g、さらに好ましくは8～30mgKOH/g、特に好ましくは8～25mgKOH/gである。酸価が小さいほうが環境安定性が向上するが、適度の酸価を有しているほうが帯電の立ち上がり率が向上する点で好ましい。（A）のガラス転移点（T<sub>g</sub>）は、通常30～80℃であり、好ましくは45～75℃、さらに好ましくは、50～70℃である。T<sub>g</sub>が30℃以上であるほうが耐熱保存性の観点から好ましく、80℃以下であるほうが低温定着性の観点から好ましい。

【0016】（A）の具体例としては、以下のものなどが挙げられる。

①（A1）：ビスフェノールAプロピレンオキシサイド2モル付加物／テレフタル酸重合縮合物

（A2）：ビスフェノールAプロピレンオキシサイド2モル付加物／ビスフェノールAエチレンオキシサイド2モル付加物／フェノールノボラックのプロピレンオキシサイド付加物／テレフタル酸／ドデセニルコハク酸／無水トリメリット酸重合縮合物

②（A1）：エチレングリコール／ビスフェノールAエチレンオキシサイド2モル付加物／テレフタル酸／無水トリメリット酸重合縮合物

（A2）：エチレングリコール／ビスフェノールAエチレンオキシサイド2モル付加物／ビスフェノールAエチレンオキシサイド4モル付加物／テレフタル酸重合縮合物

③（A1）：ビスフェノールAプロピレンオキシサイド2モル付加物／テレフタル酸／無水マレイン酸重合縮合物

（A2）：ビスフェノールAプロピレンオキシサイド2モル付加物／ビスフェノールAエチレンオキシサイド2モル付加物／フェノールノボラックのプロピレンオキシサイド付加物／テレフタル酸／ドデセニルコハク酸重合縮合物

④（A1）：エチレングリコール／ビスフェノールAエチレンオキシサイド2モル付加物／テレフタル酸／無水トリメリット酸重合縮合物

10 （A2）：ビスフェノールAエチレンオキシサイド2モル付加物／ビスフェノールAエチレンオキシサイド4モル付加物／イソフタル酸重合縮合物のジフェニルメタンジイソシアネートによる伸長物

⑤（A1）：エチレングリコール／ビスフェノールAエチレンオキシサイド2モル付加物／テレフタル酸重合縮合物

（A2）：エチレングリコール／1,4-ブタンジオール／ビスフェノールAエチレンオキシサイド2モル付加物／テレフタル酸重合縮合物のイソフォロンジイソシアネートによる伸長物

20 【0017】本発明において、ポリエステル製造過程で使用する縮合触媒（B）としては、（B1）遷移金属触媒、（B2）強酸、（B3）アルカリ、（B4）IVB族、VB族触媒などが挙げられる。（B1）としては、遷移金属（チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、ジルコニウム、モリブデン、カドニウム、水銀など）のアルコキシサイド（メトキシサイド、エトキシサイド、ブトキシサイドなど）、ジケトンエノレート（アセチルアセトナートなど）およびカルボン酸塩（酢酸塩、マレイン酸塩、コハク酸塩など）などが挙げられる。（B2）としては、硫酸、リン酸、ポリリン酸、p-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸などが挙げられる。（B3）としては、金属リチウム、金属ナトリウム、金属カリウム、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、酸化カルシウム、水素化ナトリウム、トリアルキルアミン（トリエチルアミンなど）、テトラアルキルアンモニウムハイドロオキシサイド（テトラエチルアンモニウムハイドロオキシサイドなど）などが挙げられる。（B4）としては、

30 ジアルキル錳オキシサイド（ジブチル錳オキシサイドなど）、酸化アンチモンなどが挙げられる。これら（B）のうち、（B1）、（B2）、（B3）が触媒失活が容易な点で好ましく、さらに（B1）が触媒活性が高い点でより好ましい。これら（B1）の中で、さらに好ましいものはチタン、鉄、亜鉛のアルコキシサイド、またはアセチルアセトナート、ないしは酢酸ジルコニウムであり、特に好ましいものは、鉄および亜鉛のアセチルアセトナートである。（B）の添加量はポリエステルに対して、通常0.01～3重量%、好ましくは0.05～1

40 重量%、さらに好ましくは0.05～0.5重量%である

(6)

特開2000-284538

る。0.01重量%未満では反応速度が遅くなり、3重量%を越えると失活が困難になるとともに、帯電量が悪化する。

【0018】失活剤(C)は、縮合触媒(B)の種類によって好適なものが選択される。(B)として(B1)または(B3)を用いる場合の(C)としては、水、リン酸誘導体[リン酸、ポリリン酸、リン酸モノおよび/またはジエステル(リン酸モノステアリル、リン酸ジステアリルなど)など]、(次)亜リン酸誘導体(次亜リン酸、亜リン酸など)などが挙げられる。これらのうち好ましいものは、水およびリン酸誘導体であり、さらに好ましいものは、水、リン酸およびリン酸モノおよび/またはジエステルであり、特に好ましいものは、水である。触媒として(B2)を用いる場合は、(B3)と同様のアルカリが(C)として挙げられ、触媒として(B3)を用いる場合は、(B1)と同様の強酸が(C)として挙げられる。(C)の添加量は、水の場合は、

(B)に対して、通常0.1当量以上、好ましくは0.5~500当量、さらに好ましくは0.8~100当量、特に好ましくは0.9~30当量である。なお、縮合に伴い水が生成する場合は、この生成水が失活剤

(C)としても機能するため、縮合反応完結後に触媒活性を有している(B)に対して前記の量の水を加えればよい。水以外の場合の(C)の添加量は、(B)に対して、通常0.1~10当量、好ましくは0.3~5当量、さらに好ましくは0.5~3当量である。

【0019】本発明において縮合触媒(B)は失活剤(C)によって、実質的に触媒能のない失活された状態(D)になる。(B)として(B1)を用いた場合の(D)としては、遷移金属の酸化物、水酸化物および強酸塩が挙げられ、好ましいのは遷移金属の酸化物、水酸化物およびリン酸誘導体であり、特に好ましいのは遷移金属の酸化物および水酸化物である。実質的に触媒能のない失活された状態(D)とは、通常の加熱条件下でエステル化およびエステル交換反応が触媒活性がある状態と比較して充分遅いことである。これによって、ポリエステル(A)は熱的に安定になり、(A)が1種のポリエステルの場合のみならず、2種以上のポリエステルの混合物からなる場合においても、トナーの混練時等の熱履歴で性能が変化しにくくなる。ポリエステルの熱的安定性は、前述のエチレングリコールと加熱した前後の数平均分子量の低下率から求められる。

【0020】本発明のトナーバインダーの製造方法としては以下の方法などが挙げられる。ポリカルボン酸成分とポリオール成分とを、縮合触媒(B)の存在下、150~280℃に加熱し、水または低級アルコールを溜去することにより縮合する。反応末期には反応速度を向上させるために減圧にするほうが好ましい。減圧度は、通常50mmHg以下、好ましくは30mmHg以下である。縮合触媒(B)として水により失活しやすいもの

(たとえばテトラアルコキシシタネート、ジケトン鉄エノレートなど)を用いる場合は、エステル交換反応により縮合するほうが好ましい。すなわち、酸成分としてポリカルボン酸の低級アルコールエステルを用いるか、ポリカルボン酸を溜去可能なアルコールのエステルにした後、ポリオール成分と(B)を加えて縮合する。たとえばポリカルボン酸成分としてテレフタル酸を用い、溜去可能なアルコールとしてエチレングリコールを用いる場合は、まず、テレフタル酸と2倍量のエチレングリコールを常圧または加圧下に150~210℃に加熱脱水し、ビスヒドロキシエチルテレフタレート(BHT)を得る。次いで、これにポリオール成分と(B)を加えて、減圧下に150~280℃に加熱し、エチレングリコールを溜去し縮合する。縮合反応終了後、次いで失活剤(C)を加えて、縮合触媒を失活せしめる。失活の反応温度は、通常100~280℃、反応時間は10分~5時間である。失活剤(C)として水を用い、反応温度が100℃以上の場合は、加圧にするほうが好ましい。圧力は通常0~10kg/cm<sup>2</sup>である。

【0021】(A)として、異なる分子量分布を持つポリエステル2種以上を混合する場合は、上記方法で各々ポリエステルを得、次いで混合する。混合方法としては、粉体混合法、熔融混合法、溶液混合法を用いることができる。粉体混合はミキサーなどを用いた公知の方法が適用できる。熔融混合法では、連続式、バッチ式のいずれの方法も適用できる。連続式では、ニーダー、エクストルーダー等の公知の混練機を用いて、80~250℃で混合することで得られる。混合時間は混練機の種類によって適宜選択されるが、通常1~30分である。バッチ式では、各構成ポリエステルの混合槽に入れ、100~200℃に加熱熔融し、1~10時間攪拌し混合することで得られる。溶液混合法では、構成ポリエステルの溶剤に溶解し混合後、用いた溶剤を常圧および減圧溜去することで得られる。溶剤としては、芳香族溶剤(トルエン、キシレンなど);ケトン系溶剤(アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなど);ハロゲン系溶剤(ジクロロエタンなど);およびアミド系溶剤(ジメチルホルムアミドなど)などが使用できる。溶解温度、溶剤を溜去する温度は用いた溶剤の種類によって適宜選択されるが、通常80~180℃である。

【0022】(A)としてポリイソシアネート等で伸長および/または架橋反応させたポリエステルを用いる場合、伸長・架橋反応させた後、上記混合を行ってもよいが、伸長・架橋前のポリエステルの混合物を混合した後、伸長・架橋反応させることもできる。伸長・架橋反応は、反応槽中または押し出し機中で50~180℃にて、ポリエステルにポリイソシアネートを反応させることで得られる。反応させる際に、必要により溶剤を用いることもできる。使用可能な溶剤としては、芳香族溶剤(トルエン

(7)

特開 2000-284538

ン、キシレンなど)；ケトン類(アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなど)；エステル類(酢酸エチルなど)；アミド類(ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなど)およびエーテル類(テトラヒドロフランなど)などのイソシアネートに対して不活性なものが挙げられる。

【0023】本発明のトナーバインダーは、着色剤および必要により離型剤、荷電制御剤などの種々の添加剤等を混合し、乾式トナーとして用いられる。着色剤としては公知の染料、顔料および磁性粉を用いることができる。具体的には、カーボンブラック、スーダンブラック SM、ファーストイエロー G、ベンジジンイエロー、ピグメントイエロー、インドファーストオレンジ、イルガシンレッド、パラニトアニリンレッド、トルイジンレッド、カーミン FB、ピグメントオレンジ R、レーキレッド 2 G、ローダミン FB、ローダミン B レーキ、メチルバイオレット B レーキ、フタロシアニンブルー、ピグメントブルー、プリリアントグリーン、フタロシアニングリーン、オイルイエロー GG、カヤセット YG、オラゾールブラウン B、オイルピンク OP、マグネタイト、鉄黒などが挙げられる。トナー中の着色剤の含有量は、染料または顔料を使用する場合は、通常 2~15 重量%であり、磁性粉を使用する場合は、通常 20~70 重量%である。離型剤としては公知のものが使用でき、例えばポリオレフィンワックス(ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックスなど)；長鎖炭化水素(パラフィンワックス、サゾールワックスなど)；カルボニル基含有ワックス(カルナバワックス、モンタンワックス、ジステアрилケトンなど)などが挙げられる。トナー中の離型剤の含有量は通常 0~10 重量%であり、好ましくは 1~7 重量%である。荷電制御剤としては、公知の

ものすなわち、ニグロシン染料、4 級アンモニウム塩化合物、4 級アンモニウム塩基含有ポリマー、含金属アゾ染料、サリチル酸金属塩、スルホン酸基含有ポリマー、含フッ素系ポリマー、ハロゲン置換芳香族含有ポリマーなどが挙げられる。トナー中の荷電制御剤の含有量は通常 0~5 重量%である。さらに、流動化剤を使用することもできる。流動化剤としては、コロイダルシリカ、アルミナ粉末、酸化チタン粉末、炭酸カルシウム粉末など公知のものをを用いることができる。

10 【0024】乾式トナーの製造法としては、公知の湿練粉砕法などが挙げられる。上記トナー成分を乾式ブレンドした後、熔融混練され、その後、ジェットミルなどを用いて微粉砕し、さらに風力分級し、粒径が通常 2~20  $\mu\text{m}$  の粒子として得られる。

【0025】本発明のトナーバインダーを用いた乾式トナーは必要に応じて鉄粉、ガラスビーズ、ニッケル粉、フェライト、マグネタイト、および樹脂(アクリル樹脂、シリコン樹脂など)により表面をコーティングしたフェライトなどのキャリア粒子と混合されて電氣的潜像の現像剤として用いられる。また、キャリア粒子のかわりに帯電ブレードなどの部材と摩擦し、電氣的潜像を形成することもできる。次いで、公知の熱ロール定着方法などにより支持体(紙、ポリエステルフィルムなど)に定着して記録材料とされる。

20 【0026】以下実施例により本発明を更に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。以下、部は重量部を示す。

【0027】

【実施例】実施例および比較例で得られたトナーバインダーの性質の測定法を次に示す。

#### 1. 酸価および水酸基価

JIS K0070 に規定の方法。

なお、試料に架橋にともなう溶剤不溶分がある場合は、以下の方法で熔融混練後のものを試料として用いた。

混練装置 : 東洋精機(株)製 ラボプラスミル MODEL 30R150

混練条件 : 130℃、70 rpm にて 30 分

#### 2. ガラス転移点(Tg)

ASTM D3418-82 に規定の方法(DSC 法)。

装置 : セイコー電子工業(株)製 DSC20, SSC/580

#### 3. 分子量

THF 可溶分をゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で測定。

GPC による分子量測定の条件は以下の通りである。

装置 : 東洋曹達製 HLC-802A

カラム : TSK GEL CMH6 2 本 (東洋曹達製)

測定温度 : 25℃

試料溶液 : 0.25 重量%のテトラヒドロフラン溶液

溶液注入量 : 200  $\mu\text{l}$

検出装置 : 屈折率検出器

なお、分子最校正曲線は標準ポリスチレンを用いて作成した。



(8)

特開 2000-284538

## 4. テトラヒドロフラン (THF) 不溶分

試料 0. 5 g に 50 ml の THF を加え、3 時間攪拌還流させる。冷却後、ガラスフィルターにて不溶分をろ別し、80℃で3時間減圧乾燥する。ガラスフィルター上の樹脂分の重量と試料の重量比から、不溶分を算出する。

5. 熔融粘度が 1 poise になる温度 ( $T_n$ ) の測定

フローテスターを用いて、下記条件で等速昇温し、その熔融粘度が 1 poise になる温度を測定した。

装置 : 島津 (株) 製 フローテスター CFT-500  
荷重 : 10 kg  
ダイ : 1 mm  $\phi$  - 1 mm  
昇温速度 : 5℃/min.

## 【0028】実施例 1

【BHT の合成】冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応槽中に、テレフタル酸 1660 部およびエチレングリコール 1240 部を入れ、1. 5 kg/cm<sup>2</sup> に加圧して 230℃で生成する水を溜去しながら 5 時間反応し、テレフタル酸エチレングリコールエステル (BHT) を得た。

【低分子ポリエステル (I-1) の合成】冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応槽中に、上記 BHT 460 部、ビスフェノール A エチレンオキシド 2 モル付加物 761 部および縮合触媒である鉄アセチルアセトナート 1. 5 部を入れ、230℃で 10~15 mmHg の減圧下にエチレングリコールを溜去しながら、8 時間反応した。次いで、これに無水トリメリット酸 57. 9 部を加えて常圧下、180℃で 45 分間反応させた。得られた縮合物に 180℃、2 kg/cm<sup>2</sup> の加圧下に、失活剤として水 2 部を加え 1 時間反応させて、ポリエステル (I-1) を得た。ポリエステル (I-1) の数平均分子量は 2700、ピーク

トップ分子量は 6200、 $T_n$  は 101℃であった。

【高分子ポリエステルの合成】冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応槽中に、BHT 547 部、ビスフェノール A エチレンオキシド 2 モル付加物 648 部、ビスフェノール A エチレンオキシド 4 モル付加物 70 部および縮合触媒として鉄アセチルアセトナート 1. 5 部を入れ、230℃で 1~5 mmHg の減圧下にエチレングリコールを溜去しながら反応させた。 $T_n$  が 175℃になった時点で、2 kg/cm<sup>2</sup> に加圧し、失活剤として水 2 部を加え 1 時間反応させて、ポリエステル (I-2) を得た。ポリエステル (I-2) の数平均分子量は 7700、ピーク

トップ分子量は 26000 であった。

【トナーバインダーの合成】ポリエステル (I-1) 700 部とポリエステル (I-2) 300 部を攪拌機の付いた反応槽に入れ、常圧下 140℃で 3 時間攪拌し、熔融混合して本発明のトナーバインダー (1) を得た。トナーバインダー (1) の数平均分子量は 3300、重量平均分子量は 18000、ピークトップ分子量は 6600 と 25000 であり、ガラス転移点 ( $T_g$ ) 61℃、酸価 19、水酸基価 30 であった。トナーバインダー (1) 100 部にエチレングリコール 1. 9 部を加え、常圧下

40℃で 10 時間攪拌した後の数平均分子量は 3200 であり、低下率は 3% であった。

## 【0029】比較例 1

【低分子ポリエステルの合成】冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応槽中に、テレフタル酸 301 部、ビスフェノール A エチレンオキシド 2 モル付加物 761 部および縮合触媒であるジブチルチンオキシド 3 部を入れ、230℃、常圧で 8 時間、次いで 10~15 mmHg の減圧下に生成水を溜去しながら酸価が 2 になるまで反応した。次いで、これに無水トリメリット酸 57. 9 部を加えて常圧下、180℃で 45 分間反応させて、ポリエステル (CI-1) を得た。ポリエステル (CI-1) の数平均分子量は 2600、ピークトップ分子量は 6300、 $T_n$  は 102℃であった。

【高分子ポリエステルの合成】冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応槽中に、テレフタル酸 357 部、ビスフェノール A エチレンオキシド 2 モル付加物 648 部、ビスフェノール A エチレンオキシド 4 モル付加物 70 部、および縮合触媒としてジブチルチンオキシド 3 部を入れ、230℃、常圧で 10 時間、次いで 10~15 mmHg の減圧下に生成水を溜去しながら反応した。 $T_n$  が 175℃になった時点で取り出し、ポリエステル (CI-2) を得た。ポリエステル (CI-2) の数平均分子量は 7600、ピークトップ分子量は 27000 であった。

【トナーバインダーの合成】ポリエステル (CI-1) 700 部とポリエステル (CI-2) 300 部を実施例 1 と同様に熔融混合して比較トナーバインダー (C1) を得た。比較トナーバインダー (C1) の数平均分子量は 3400、重量平均分子量は、11000 ピークトップ分子量は 7400 に 1 つのみであり、 $T_g$  60℃、酸価 20、水酸基価 30 であった。比較トナーバインダー (C1) 100 部にエチレングリコール 1. 8 部を加え、常圧下 140℃で 10 時間攪拌した後の数平均分子量は 1700 であり、低下率は 50% であった。

## 【0030】比較例 2

【トナーバインダーの合成】ポリエステル (CI-1) 700 部とポリエステル (CI-2) 300 部の粉碎物を粉体混合して比較トナーバインダー (C2) を得た。比較トナーバ

(9)

特開2000-234538

インダー (C2) の数平均分子量は3300、重量平均分子量は、19000ピークトップ分子量は6600と26000であり、Tg62℃、酸価18、水酸基価31であった。比較トナーバインダー (C2) 100部にエチレングリコール1、9部を加え、常圧下140℃で10時間攪拌した後の数平均分子量は2000であり、低下率は40%であった。

【0031】評価例1および比較評価例1、2

本発明のトナーバインダー (1)、比較トナーバインダー (C1) または (C2) 100部およびシアニンプル 10 KRO (山陽色染(株)製) 4部を下記の方法でトナー化した。まず、ヘンシェルミキサ (三井三池化工機(株)

製 FM10B) を用いて予備混合した後、二軸混練機 ((株)池田製 PCM-30) で混練した。ついで超音速ジェット粉砕機ラボジェット (日本ニューマチック工業(株)製) を用いて微粉砕した後、気流分級機 (日本ニューマチック工業(株)製 MDS-I) で分級し粒径d50が8μmのトナー粒子を得た。ついで、トナー粒子100部にコロイダルシリカ (アエロジルR972:日本アエロジル製) 0、5部をサンプルミルにて混合して、トナー (1)、比較トナー (C1) および (C2) を得た。評価結果を表1に示す。

【0032】

【表1】

トナーNo	GLOSS	HOT	顔料分散性
トナー (1)	150℃	210℃	○
比較トナー (C1)	150℃	170℃	○
比較トナー (C2)	150℃	195℃	×

【0033】【評価方法】

①光沢発現温度(GLOSS)

市販カラープリンター (LBP2030:キヤノン製) の定着装置を用いて定着評価した。定着画像の60°光沢が10%以上となる定着ロール温度をもって光沢発現温度とした。

②ホットオフセット発生温度(HOT)

上記GLOSSと同様に定着評価し、定着画像へのホットオフセットの有無を目視評価した。ホットオフセットが発生した定着ロール温度をもってホットオフセット発生温度とした。

③顔料分散性

トナーをスライドガラス上に溶融成形しフィルム状にした。光学顕微鏡にて、このフィルム状のトナーを倍率400倍で観察し、顔料凝集物の有無を目視判定した。

判定基準 ○:凝集物なし

△:わずかに凝集物あり

×:凝集物が多数あり

【0034】実施例2

【低分子ポリエステル(1)の合成】冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応槽中に、ジメチルテレフタレート 194部、ビスフェノールAプロピレンオキシド2モル付加物244部、ビスフェノールAエチレンオキシド2モル付加物229部、および縮合触媒であるテトラブトキシチタネート0、6部を入れ、220℃、常圧で8時間、次いで10~15mmHgの減圧下に5時間メタノールを溜去しながら反応した。次いで、これに無水トリメリット酸46、8部を加えて常圧下、180℃で45分間反応させた。得られた縮合物に180℃、2kg/cm<sup>2</sup>の加圧下に、失活剤として水1部を加え1時間反応させて、ポリエステル(2-1)を得た。ポリエステル(2-1)

20 の数平均分子量は1900、ピークトップ分子量は4200、T<sub>g</sub>は102℃であった。

【高分子ポリエステル(2)の合成】冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応槽中に、ジメチルテレフタレート97部、ジメチルイソフタレート97部、ビスフェノールAプロピレンオキシド3モル付加物434部、フェノールノボラックのエチレンオキシド付加物29、7部および縮合触媒であるテトラブトキシチタネート0、9部を入れ、220℃、常圧で8時間、次いで10~15mmHgの減圧下に5時間メタノールを溜去しながら反応した。次いで、無水トリメリット酸55、9部を加え、220℃、常圧で反応し、メルトインデックス(150℃、10kg荷重)が0、5になった時点で、失活剤としてステアリン酸アジドホスフェート (アデカスタブAX-71旭電化工業(株)製) 3、6部を加え1時間反応させて、ポリエステル(1-2)を得た。ポリエステル(2-2)の数平均分子量は4200、ピークトップ分子量は7400、THF不溶分は42%であった。

【トナーバインダーの合成】ポリエステル(2-1)600部とポリエステル(2-2)400部をニーダーにて180℃で、滞留時間10分の条件で熔融混合して本発明のトナーバインダー (2) を得た。トナーバインダー (2) の数平均分子量は2800、ピークトップ分子量は4900、THF不溶分は17%であり、Tg64℃、酸価37、水酸基価31であった。トナーバインダー (2) 100部にエチレングリコール2、2部を加え、常圧下140℃で10時間攪拌した後の数平均分子量は2600であり、低下率は7%であった。

【0035】比較例3

【低分子ポリエステル(3)の合成】水による失活を行わない 50 以外は実施例2と同様に反応し、ポリエステル(C3-1)を

(10)

特開2000-284538

得た。ポリエステル(2-1)の数平均分子量は1900、ピークトップ分子量は4200、 $T_g$ は103℃であった。

【高分子ポリエステルの合成】ステアリルアジドホスフェートによる失活を行わない以外は実施例2と同様に反応し、ポリエステル(C3-2)を得た。ポリエステル(C3-2)の数平均分子量は4300、ピークトップ分子量は7400、THF不溶分は43%であった。

【トナーバインダーの合成】ポリエステル(C3-1)600部とポリエステル(C3-2)400部を実施例2と同様に溶解混合して、比較トナーバインダー(C3)を得た。比較トナーバインダー(C3)の数平均分子量は3100、ピークトップ分子量は5300、THF不溶分は3%であり、 $T_g$ 61℃、酸価36、水酸基価32であった。比較トナーバインダー(C3)100部にエチレングリコール2部を加え、常圧下140℃で10時間攪拌した後の数平均分子量は1800であり、低下率は42%であった。

#### 【0036】比較例4

ポリエステル(C3-1)600部とポリエステル(C3-2)400部の粉砕物を粉体混合して比較トナーバインダー(C4)を得た。比較トナーバインダー(C4)の数平均分子量は2700、ピークトップ分子量は4800、THF不溶分は18%であり、 $T_g$ 64℃、酸価37、水酸基価31であった。比較トナーバインダー(C4)100部にエチレングリコール2、3部を加え、常圧下140℃で10時間攪拌した後の数平均分子量は1500であり、低下率は44%であった。

#### 【0037】実施例3

【高分子ポリエステルの合成】冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応槽中に、BHT547部、ビスフェノールAエチレンオキシド2モル付加物648部、ビスフェノールAエチレンオキシド4モル付加物70部および縮合触媒として鉄アセチルアセトナート1.5部を入れ、230℃で1~5mmHgの減圧下にエチレ

ングリコールを溜去しながら反応させた。 $T_g$ が190℃になった時点で、2kg/cm<sup>2</sup>に加圧し、失活剤として水2部を加え1時間反応させた。次いで、上記重合物1000部をジメチルホルムアミド(DMF)2500部に溶解した。80℃にて減圧して水分を溜去した後、ジフェニルメタンジイソシアネート24.5部を加え、80℃で5時間伸長反応させて、ポリエステル(3-2)を得た。ポリエステル(3-2)の数平均分子量は3200、ピークトップ分子量は19000であった。

10 【トナーバインダーの合成】ポリエステル(2-1)800部と上記ポリエステル(3-2)のDMF溶液700部をDMF500部に80℃で溶解した。この溶液をメタノール/水(3/1)混合溶剤に加え、ポリマー分を沈殿させた後、ろ別、減圧乾燥し、本発明のトナーバインダー(3)を得た。トナーバインダー(3)の数平均分子量は2700、ピークトップ分子量は4100と1900であり、 $T_g$ 65℃、酸価30、水酸基価38であった。トナーバインダー(3)100部にエチレングリコール2、3部を加え、常圧下140℃で10時間攪拌した後の数平均分子量は2600であり、低下率は4%であった。

#### 【0038】評価例2、3および比較評価例3、4

本発明のトナーバインダー(2)、(3)および比較トナーバインダー(C3)(C4)100部に対して、カーボンブラックMA-100(三菱化学(株)製)8部、カルナバワックス5部、荷電制御剤T-77(保上谷化学(株))1部を加え評価例1と同様にトナー化し、粒径d50が9 $\mu$ mのトナー粒子を得た。ついで、トナー粒子100部にコロイダルシリカ(アエロジルR972:日本アエロジル製)0.3部をサンプルミルにて混合して、トナー(2)、(3)比較トナー(C3)、(C4)を得た。評価結果を表2に示す。

#### 【0039】

#### 【表2】

トナーNo	MFT	HOT	顔料分散性
トナー(2)	130℃	220℃	○
比較トナー(C3)	130℃	160℃	○
比較トナー(C4)	130℃	200℃	×
トナー(3)	125℃	210℃	○

#### 【0040】【評価方法】

##### ①最低定着温度(MFT)

市販複写機(AR5030;シャープ製)を用いて現像した未定着画像を、市販複写機(AR5030;シャープ製)の定着機を用いて評価した。定着画像をバットで擦った後の画像濃度の残存率が70%以上となる定着ロール温度をもって最低定着温度とした。

##### ②ホットオフセット発生温度(HOT)

上記MFTと同様に定着評価し、定着画像へのホットオフセットの有無を目視評価した。ホットオフセットが発生した定着ロール温度をもってホットオフセット発生温度とした。

##### ③顔料分散性

50 トナーの誘電正接(tan $\delta$ )を測定し、これを顔料分

(11)

特開2000-281538

散性の指標とした。

判定基準 ○:  $\tan \delta$ : 10以下  
△:  $\tan \delta$ : 10~30  
×:  $\tan \delta$ : 30以上

誘電正接測定条件

装置 : 安藤電気(株)製 TR-1100型誘電体損測定装置  
電極 : 安藤電気(株)製 SE-43型 粉体電極  
測定周波数: 1kHz

【0041】

れる。

【発明の効果】本発明のトナーバインダーは以下の効果を奏する。

- 10 2. 顔料分散性に優れ、帯電特性に優れる。  
3. トナーの加工条件による性能変化が少ない。

1. 低温定着性と耐ホットオフセット性のいずれにも優

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER: \_\_\_\_\_**

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**